

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/038503 A1(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/00, 7/032, C08F 297/04

314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013377

(22) 国際出願日: 2003年10月20日 (20.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-308620
2002年10月23日 (23.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 憲司 (SUZUKI, Kenji) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 社地 賢治 (SHACHI, Kenji) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 前田 瑞穂 (MAEDA, Mizuho) [JP/JP]; 〒添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PLATE MATERIAL USING THE CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物を用いたフレキシ印刷版材

(57) Abstract: A curable resin composition comprising not only at least one addition polymerization block copolymer (I) selected from among block copolymers, the block copolymers each having at least one polymer block A composed mainly of aromatic vinyl compound units containing at least 1 mass% of structural units (a) derived from an alkylstyrene comprising a benzene ring having at least one alkyl of C₁-C₈ bonded thereto and at least one polymer block B composed mainly of conjugated diene compound units wherein at least the moiety of polymer block A can be crosslinked by actinic energy radiation, and products of hydrogenation of the block copolymers but also ethylenically unsaturated compound (II); and a flexographic plate material comprising the curable resin composition as a constituent thereof. The flexographic plate material comprising the above curable resin composition as a constituent thereof, especially in the printing on a matter of rough surface to be printed, such as a cardboard or recycled paper, excels in the strength and elongation of cured portions and provides a plate surface with sharp image even at the formation of fine image area.

(57) 要約: 本発明は、炭素数 1~8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有し、少なくとも重合体ブロック A 部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体(I)、およびエチレン性不飽和化合物(II)を含有する硬化性樹脂組成物、及び該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材である。本発明で得られる硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材は、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷において、硬化部分の強度、伸びが良好で、微細な画像部分を形成させる際にもシャープな画像版面が得られる。

明 細 書

硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物を用いたフレキソ印刷版材

技術分野

本発明は、硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材に関する。本発明で得られる硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材は、硬化部分の強度、伸びが良好であり、細密な画像版面を形成させる場合でもシャープな画像版面が得られるフレキソ印刷版を形成させることができ、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷においても、有効に使用することができる。

背景技術

フレキソ印刷版は、一般に弾性のあるゴムや感光性樹脂製の凸版を貼り付け、液状インキを用いて印刷する凸版印刷版の一種で、粗面あるいは曲面に印刷できることを特徴とし、包装印刷、雑誌、段ボール、ラベル、ピンなど広範囲の印刷に用いられている。このようなフレキソ印刷版の作製方法として、以前は、ゴムを流し込んで固化させる方法や、ゴム版を手彫刻する方法があったが、この方法では精度のよいフレキソ印刷版をつくるのが困難であった。近年、硬化性樹脂を用いてフレキソ印刷版材を製造する方法が開発されてきたことにより、フレキソ印刷版の製版工程がかなり合理化されてきた。

近年開発されているフレキソ印刷版材は、表面に保護フィルムを有し、その下に各種のウレタンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンゴムなどの弾性体、エチレン性不飽和化合物および必要に応じて光重合開始剤などを混合した、活性エネルギー線によって硬化可能な硬化性樹脂組成物層、次いで接着層、さらにその下に支持体が設けられた構成体からなっているのが一般的である（例えば「感光性樹脂の基礎と実用」、赤松清監修、株式会社シーエムシー、2001年発行、152～160頁参照）。

このようなフレキソ印刷版材からフレキソ印刷版を製造する方法としては、例えば、まず支持体と反対側の保護フィルム面上に、印刷したい文字・図・絵・模様などの画像が描かれたネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側から活性エネルギー線を照射することにより、ネガフィルムの画像が描かれた部分を透過した活性エネルギー

一線の作用で硬化性樹脂組成物層の特定部分を選択的に硬化させて溶剤に不溶化させた後、ネガフィルムおよび保護フィルムを取り除いて、硬化性樹脂組成物層のうち、活性エネルギー線が照射されず硬化していない部分を溶剤を用いて除去すること（現像工程）によって画像となる部分（画像版面）を形成し、フレキソ印刷版を得る（例えば「感光性樹脂の基礎と実用」、赤松 清監修、株式会社シーエムシー、2001年発行、152～160頁；特公昭55-34415号公報；米国特許第4323636号；特公昭51-43374号公報；特開平2-108632号公報参照）。

さらに、フレキソ印刷版において細密な小点や線を確実に形成し、現像時の画像版面の欠けを防止する目的で、硬化性樹脂組成物に配合する樹脂の種類、割合についての改良が検討されており、例えば共役ジエン単位部分のビニル結合量が多いスチレン系ブロック共重合体を配合した例（特開平5-134410号公報参照）、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなる特定の熱可塑性エラストマーと、ビニル結合単位の平均比率の高いジエン系液状ゴムを併用した例（特開2000-155418号公報参照）が提案されている。

特公昭55-34415号公報では樹脂成分として結晶性1, 2-ポリブタジエンおよびポリイソプレンゴムなどのエチレン、ブタジエンおよびイソプレンの少なくとも一つを構成成分とする高分子化合物を併用しているが、この場合、架橋していないゴムを樹脂成分として使用しているため、未硬化版の貯蔵、輸送段階で版の変形（コールドフロー）が起こりやすいという問題点がある。米国特許第4323636号および特公昭51-43374号公報では、ハードセグメントが25℃以上のガラス転移温度を有する、熱可塑性エラストマーである特定のブロック共重合体（好適には特定組成のスチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体またはスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体）を使用しており、ポリスチレン部分の凝集力により未硬化版の変形は低減されている。しかしながら、該エラストマーのポリスチレンブロックは活性エネルギー線を照射しても架橋しないため、硬化部分において、この架橋していないポリスチレンブロックの耐溶剤性が悪く、例えば溶剤を用いて未硬化部分を除去する際に、画像を形成する部分が膨潤してしまい、フレキソ印刷版の再現性やフレキソ印刷版の耐インキ性が不十分という問題点を有する。また、特に細密な画像部分を形成させる際には、硬化部分の強度や伸びが満足できるものではないため、得られるフレキソ印刷版の耐久性が悪く、未硬化部分を

溶剤を用い、必要に応じブラシを併用して洗い流して除去する際に、画像版面のエッジ部分の欠けが生じたりするため、シャープな画像版面が得られないといった問題がある。

特開平 2-108632 号公報では、樹脂成分として熱可塑性及びエラストマー領域を有する結合剤（好適にはスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体）を用い、さらに特定の付加重合性エチレン系不飽和単量体を併用することによってフレキソ印刷版の柔軟性を改良している。しかしながら、柔軟性は改良されるものの、上記と同様にポリスチレンブロック部分を有するので耐溶剤性は充分ではなく、また細密な画像部分を形成させる際に、必ずしも硬化部分の強度が充分ではない。

また、特開平 5-134410 号公報および特開 2000-155418 号公報は、いずれもスチレン系熱可塑性エラストマーの共役ジエン単位部分の硬化性が改良され、得られるフレキソ印刷版の靱性が向上するが、上記と同様にポリスチレンブロック部分を有するので耐溶剤性は改良されず、また細密な画像部分を形成させる際には必ずしも十分な性能は得られていない。

しかし、本発明の目的は、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷において、硬化部分の強度、伸びが良好で、微細な画像部分を形成させる際にもシャープな画像版面が得られるフレキソ印刷版材を提供し得る硬化性樹脂組成物、および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材を提供することにある。

発明の開示

本発明によれば、上記の目的は、

- 〈1〉炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) (以下、構造単位 (a) と略称することがある) を少なくとも 1 質量% 以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有し、少なくとも重合体ブロック A 部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体 (I)、およびエチレン性不飽和化合物 (II) を含有する硬化性樹脂組成物；
- 〈2〉さらに光重合開始剤 (III) を含有する〈1〉の硬化性樹脂組成物；
- 〈3〉さらに軟化剤 (IV) を含有する〈1〉または〈2〉の硬化性樹脂組成物；

〈4〉構造単位（a）がp-メチルスチレン単位である〈1〉～〈3〉のいずれかの硬化性樹脂組成物；

〈5〉上記〈1〉～〈4〉のいずれかの硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材；

を提供することによって達成される。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である付加重合系ブロック共重合体（I）は、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位（a）を少なくとも1質量％以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体である。

重合体ブロックAにおいて、構造単位（a）を構成するアルキルスチレンとしては、アルキル基の炭素数が1～8であるo-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2,4-ジアルキルスチレン、3,5-ジアルキルスチレン、2,4,6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレン類におけるアルキル基の水素原子の1個または2個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン類などを挙げる事ができる。より具体的には、構造単位（a）を構成するアルキルスチレンとしては、例えばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、2,4,6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2,4-ジプロピルスチレン、3,5-ジプロピルスチレン、2,4,6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、2,4-ビス（クロロメチル）スチレン、3,5-

ービス（クロロメチル）スチレン、2，4，6－トリ（クロロメチル）スチレン、o－ジクロロメチルスチレン、m－ジクロロメチルスチレン、p－ジクロロメチルスチレンなどを挙げるができる。

重合体ブロックAは、構造単位（a）として前記したアルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンのうちの1種または2種以上からなる単位を有することができる。これらの中でも、構造単位（a）としては、p－メチルスチレン単位が入手の容易さ、架橋反応性に優れる点から好ましい。

また、重合体ブロックAにおいて、構造単位（a）以外の芳香族ビニル化合物単位としては、例えばスチレン、 α －メチルスチレン、 β －メチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、これらの中でもスチレン、 α －メチルスチレンからなる単位が好ましい。

付加重合系ブロック共重合体（I）において、重合体ブロックAはハードセグメントに相当し、構造単位（a）におけるベンゼン環に結合したアルキル基は、活性エネルギー線の照射による静的な架橋反応により、重合体ブロックAからなるハードセグメントに架橋を導入する作用を有する。

重合体ブロックAにおける構造単位（a）の割合は、重合体ブロックAの質量に対し1質量%以上であり、10質量%以上であるのが好ましく、40質量%以上であるのがより好ましく、さらにすべての単位が構造単位（a）からなってもよい。構造単位（a）の割合が1質量%未満であると、重合体ブロックAに架橋が導入されにくく、得られる硬化性樹脂組成物において十分な硬化性が発現しにくい。なお、重合体ブロックAにおける構造単位（a）とそれ以外の芳香族ビニル化合物単位との結合形態は、ランダム、ブロック、テーパードなどのいずれの形態であってもよい。

付加重合系ブロック共重合体（I）における重合体ブロックAの含有量は10～40質量%が好ましい。10質量%より少ない場合には、付加重合系ブロック共重合体（I）の重合体ブロックAのハードセグメントとしての物理的凝集力効果が充分に発揮されず、かかる付加重合系ブロック共重合体（I）を含有する硬化性樹脂組成物を構成成分とする未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）においてコールドフローし

やすくなり、貯蔵・輸送時の変形が大きくなって印刷版として使用しにくい傾向となる。また、40質量%より多い場合、硬化性樹脂組成物のゴム弾性が発現しにくくなり、段ボールや再生紙などの紙質の粗い被印刷体への印刷において、十分なインキの転写性を確保しにくい傾向となる。

付加重合系ブロック共重合体（I）における重合体ブロックAは、構造単位（a）を含む芳香族ビニル化合物からなる構造単位と共に、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよく、その場合の他の重合性単量体からなる構造単位の割合は、重合体ブロックAの質量〔付加重合系ブロック共重合体（I）が2個以上の重合体ブロックAを有する場合はその合計質量〕に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどを挙げることができる。

本発明に用いる付加重合系ブロック共重合体（I）は、上記の構造単位（a）を含む芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックAの他に、構造単位（a）を含まない芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックを有していてもよい。

一方、付加重合系ブロック共重合体（I）における共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。重合体ブロックBはこれらの化合物の1種類のみから構成されていてもよいし、2種以上から構成されていてもよい。これらの中でもブタジエン、イソプレンまたはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されているのが好ましい。また、重合体ブロックBのミクロ構造の種類および含有量に特に制限はないが、例えば重合体ブロックBがブタジエンから構成されている場合は、その1,2-結合単位の割合が5～90モル%であることが好ましく、20～70モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロックBがイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その1,2-結合単位および3,4-結合単位の合計が5～80モル%であることが好ましく、10～60モル%であるのがより好ましい。なお、2種以上の共役ジエン化合物を併用した場合、それらの結合形態はランダム、ブロック、テーパード、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

重合体ブロックBは、共役ジエン化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の重合性単量体の割合は、付加重合系ブロック共重合体(I)を構成する重合体ブロックBの質量[付加重合系ブロック共重合体(I)が2個以上の重合体ブロックBを有する場合はその合計質量]に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、構造単位(a)を構成する前記したアルキルスチレン(好適にはp-メチルスチレン)などを挙げることができる。

そのうちでも、重合体ブロックBは、イソプレン単位からなるポリイソプレンブロックまたは該イソプレン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソプレンブロック；ブタジエン単位からなるポリブタジエンブロックまたは該ブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソプレン単位とブタジエン単位からなるイソプレンとブタジエンの混合物からなる共重合体ブロックまたは該イソプレン単位およびブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された共重合体ブロックであることが好ましい。

付加重合系ブロック共重合体(I)は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aで示されるペンタブロック共重合体などを挙げるができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体(A-B-A)が、付加重合系ブロック共重合体(I)の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

付加重合系ブロック共重合体(I)の数平均分子量は特に制限されないが、好ましくは30000~1000000の範囲であり、より好ましくは40000~300000の範囲である。なお、ここでいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

付加重合系ブロック共重合体（I）は、例えば、次のような公知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物などを開始剤として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの重合反応に不活性な有機溶媒中で、構造単位（a）を構成するアルキルスチレンまたは構造単位（a）を構成するアルキルスチレンと芳香族ビニル化合物の混合物、共役ジエン化合物を逐次重合させてブロック共重合体（すなわち未水添の付加重合系ブロック共重合体（I））を形成する。

また、得られた該ブロック共重合体は、必要に応じてさらに水素添加される。かかる水素添加反応は、例えば、該ブロック共重合体をシクロヘキサンなどの飽和炭化水素溶媒中で、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；コバルト、ニッケルなどの第9族または第10族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラー系の触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどからなる有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水素添加触媒の存在下で、通常、反応温度として20～100℃の範囲で、水素圧力0.1～10MPaの範囲の条件下で行うことができ、ブロック共重合体の水素添加物（すなわち、水素添加されている付加重合系ブロック共重合体（I））を得ることができる。

水素添加率は、本発明の硬化性樹脂組成物に要求される物性に応じて適宜調整することができるが、耐熱性、耐候性および耐オゾン性を重視する場合、かかる付加重合系ブロック共重合体（I）を構成する重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されていることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、95%以上が水素添加されていることがさらに好ましい。

なお、重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素-炭素二重結合の水素添加率は、ヨウ素価滴定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などの測定手段により水素添加反応前後における重合体ブロックB中の炭素-炭素二重結合の量を測定し、その測定値から算出することができる。

本発明の硬化性樹脂組成物中の付加重合系ブロック共重合体（I）の含有量は30～99質量%の範囲であるのが好ましく、50～95質量%の範囲であるのがより好ましい。

付加重合系ブロック共重合体（I）の含有量が30質量%より少ない場合は、かかる硬化性樹脂組成物を構成成分とした未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）の硬度が低くなり、コールドフローしやすいため、貯蔵・輸送時に変形しやすくなり、印刷版として使用しにくい傾向になる。また、99質量%より多い場合、硬化性樹脂組成物の硬度が高くなり、段ボールや再生紙などの紙質の粗い被印刷体への印刷において、充分なインキの転写性を確保しにくい傾向となる。

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるエチレン性不飽和化合物（II）としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などの炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸またはこれらのエステル（例えばフマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸ジステアシル、フマル酸ブチルオクチル、フマル酸ジフェニル、フマル酸ジベンジル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ビス（3-フェニルプロピル）、フマル酸ジラウリル、フマル酸ジベヘニルなど）；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド；N-n-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-2-エチルヘキシルマレイミド、N-n-デシルマレイミド、N-n-ラウリルマレイミドなどのN-置換マレイミド；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリレート；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物中のエチレン性不飽和化合物（II）の含有量は1~70質量%の範囲であるのが好ましく、5~50質量%の範囲であるのがより好ましい。エチレン性不飽和化合物（II）の含有量が1質量%より少ない場合は、かかる硬化性樹脂組成物を構成成分とした未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）の活性エネルギー線による硬化性が低下し、シャープな画像版面が得られにくい傾向となる。

また、70質量%より多い場合、硬化性樹脂組成物を硬化させたときの硬度が高くなり、段ボールや再生紙などの紙質の粗い被印刷体への印刷において、十分なインキの転写性を確保しにくい傾向となる。

本発明の硬化性樹脂組成物に必要な応じてさらに含有させることができる光重合開始剤（ⅠⅠⅠ）としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチロールベンゾイン、 α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、 α -tert-ブチルベンゾインなどが挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物中に光重合開始剤（ⅠⅠⅠ）を配合する場合、その配合量は、硬化性樹脂組成物全体に対して0.1～10質量%の範囲であるのが好ましく、0.2～8質量%の範囲であるのがより好ましい。光重合開始剤（ⅠⅠⅠ）の含有量が0.1質量%よりも少ない場合には、硬化性樹脂組成物において十分な架橋が形成されず、十分な硬化性が得られにくい傾向となり、一方、10質量%より多い場合には、活性エネルギー線の透過率を低下させ、却って露光感度を低下させることになるため、十分な架橋が形成されにくい傾向となる。

本発明の硬化性樹脂組成物に必要な応じてさらに含有させることができる軟化剤（ⅠⅤ）としては、例えば液状ポリイソブレン、液状1,2-ポリブタジエン、液状1,4-ポリブタジエン、液状ポリ1,2-ペンタジエン、液状エチレン-ブタジエンコポリマー、液状アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、およびこれらの変性物、水素添加物などのジエン系液状ゴム；パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイルなどの石油系軟化剤；流動パラフィン；落花生油、ロジンなどの植物油系軟化剤などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤（ⅠⅤ）として、ジエン系液状ゴムを用いるのが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物に軟化剤（ⅠⅤ）をさらに配合する場合、その使用量には、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、硬化性樹脂組成物全体に対して5～50質量%の範囲内であるのが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限り、下記の他の重合体を

さらに配合することができる。ここで配合してもよい他の重合体としては、例えば天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴムなどのゴム；ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体またはそれらの水素添加物などのスチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、通常の感光性樹脂組成物に慣用されている種々の補助添加成分、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*p*-メトキシフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ)フェニルプロピオネート〕、ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルヒドロキシアニソール、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチル)フェノールなどの熱重合防止剤；紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、光安定剤などを添加することができる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記した付加重合系ブロック共重合体(I)、エチレン性不飽和化合物(II)、必要に応じて光重合開始剤(III)、軟化剤(IV)、その他の任意添加成分を、例えばニーダーなどを用いて混練して製造することが可能である。

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させるのに用いる活性エネルギー線としては、粒子線、電磁波およびこれらの組み合わせが挙げられる。粒子線としては電子線(EB)、 α 線が挙げられ、電磁波としては紫外線(UV)、可視光線、赤外線、 γ 線、X線などが挙げられる。これらの中でも、電子線(EB)および紫外線(UV)が好ましい。これらの活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。電子線(EB)の場合の加速電圧としては0.1~10 MeV、照射線量としては1~500 kGyの範囲が適当である。紫外線(UV)の場合、その線源として放射波長が200 nm~450 nmのランプを好適に用いることができる。線源としては、電子線(EB)の場合は、例えばタングステンフィラメントが挙げられ、紫外線(UV)の場合は、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線用水銀灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ジルコニウムランプなどが挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、特にフレキソ印刷版材の構成成分として有効に用いることができる。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とすることで、未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）を保管したり輸送したりする際の変形（コールドフロー）が小さく、かつシャープな画像版面が得られ、表面に凹凸がある段ボールや再生紙などの質の悪い被印刷体への印刷において、インキの転写性に優れた良好な印刷品質を有するフレキソ印刷版材を得ることができる。

本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材を作製する方法としては、例えば本発明の硬化性樹脂組成物を溶融状態で適当な形に、例えばプレス成形、押出成形またはカレンダー成形により支持体上に厚さ200 μ m～20mm程度に成形する方法が好適に用いられる。支持体としては、プラスチックシート、ゴムシート、発泡オレフィンシート、発泡ゴムシート、発泡ウレタンシート、金属シートなどが挙げられる。また、必要に応じて、これらの支持体と本発明の硬化性樹脂組成物とを接着させるために、接着剤を用いることも可能である。また、必要に応じて、本発明の硬化性樹脂組成物が空気中の酸素の影響を受けるのを防止するために、該硬化性樹脂組成物層の表面にポリエチレンテレフタレートフィルムなどの保護フィルムをさらに適宜設けることもできる。

本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材からフレキソ印刷版を得る方法としては、例えば次のような手順が挙げられる。すなわち、適宜設けられている表面の保護フィルムがある場合にはそれを取り除いた後、本発明の硬化性樹脂組成物からなる層に印刷したい文字・図・絵・模様などの画像が描かれたネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側から活性エネルギー線を照射することにより、ネガフィルムの画像が描かれた部分を透過した活性エネルギー線の作用で硬化性樹脂組成物層の特定部分を選択的に硬化させて溶剤に不溶化させる。その後、ネガフィルムを取り除いて、硬化性樹脂組成物層のうち、活性エネルギー線が照射されず硬化していない部分を溶剤で除去することによって画像となる部分を形成し、フレキソ印刷版を得ることができる。

硬化していない部分を除去するために用いることのできる溶剤としては、例えばテトラクロロエチレン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エステル、リモネン、デカヒドロナフタレンなどや、これらに必要に応じてアルコール、例えばn-ブタノール、1-ペンタノール、ベンジルアルコールなどを混合させたものなどを挙げることができる。また、未露光部分（未硬化の硬化性樹脂組成物部分）を溶出させる方法としては、例えば

ノズルから溶剤を噴霧させて洗い流す方法、溶剤とブラシを併用して洗い流して除去する方法などが挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材は、未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）を保管したり輸送したりする際の変形が小さい。また、活性エネルギー線の照射により、シャープな画像版面が得られ、表面に凹凸がある段ボールや再生紙などの質の悪い被印刷体への印刷において、インキの転写性に優れた良好な印刷品質を有する。

本発明によれば、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷において、硬化部分の強度、伸びが良好で、微細な画像部分を形成させる際にもシャープな画像版面が得られるフレキソ印刷版材を提供し得る硬化性樹脂組成物、および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材を提供することができる。

以下、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例では、次の方法により、得られた硬化性樹脂組成物の物性評価を行った。

（１）活性エネルギー線を照射する前の未硬化版の形状安定性の評価

実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物から作成した厚さ 2 mm のシートを長さ 5 cm × 幅 5 cm に切り出して試験片を得、この試験片の全面に 30 g / cm² の荷重をかけて 40 °C の雰囲気下、24 時間静置した後の厚さの変化を測定し、厚さ減少率 2 % 未満を○、2 % 以上を×とした。

（２）硬化後の破断強度、破断伸度

実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物から作成した厚さ 2 mm のシートの全面に 30 mW / cm² の紫外線（放射波長 200 ~ 450 nm）を 1 分間照射した後、JIS K 6251 に規定されたダンベル状 5 号形の試験片を作製し、インストロン万能試験機を使用して、23 °C で、引張速度 500 mm / min で引張試験を行い、破断強度（MPa）、破断伸度（%）を測定した。

（３）ネガ形状の再現性評価

実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物から作成した厚さ 2 mm のプレスシートより長さ 15 cm × 幅 15 cm の試験片を切り出し、この試験片に画像を有するネガフ

フィルムを密着させ、このフィルムの上から 30 mW/cm^2 の紫外線（放射波長 $200 \sim 450 \text{ nm}$ ）を1分間照射し、次いでネガフィルムを取り除き、硬化しなかった部分（未露光部分）をトルエンを用いてブラシを併用して洗い流しながら溶解させて除去した後、 60°C で30分間乾燥し、さらに 30 mW/cm^2 の紫外線（放射波長 $200 \sim 450 \text{ nm}$ ）を10分間照射した。得られた版の形状について、拡大倍率50倍の顕微鏡を用いて凸部分の細線の再現状態と凹部分の彫れの状態を観察し、ひび割れや欠けがなくネガが再現されている場合を○、再現が不完全な場合を×とした。

重合例1

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン 50 kg 、sec-ブチルリチウム（11質量%、シクロヘキサン溶液） 265 ml を加え、この溶液にp-メチルスチレン 2.25 kg を30分かけて加えて 50°C で120分間重合し、次いでテトラヒドロフランを 80 g 添加してから、ブタジエン 10.5 kg を60分かけて加えて、 50°C で30分間重合した後、さらにp-メチルスチレン 2.25 kg を30分かけて加えて、 50°C で30分間重合し、ポリp-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体（I）-1と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体（I）-1の数平均分子量は 76400 であり、 ^1H -NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量は30質量%であった。また、ポリブタジエンブロック中の1, 2-結合単位は40モル%であった。

かかるブロック共重合体（I）-1を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64質量%、シクロヘキサン溶液） 130 g にトリイソプロピルアルミニウム（20質量%、シクロヘキサン溶液） 400 g を加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、 80°C 、 1 MPa の水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリp-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体（I）-2と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I）-2の数平均分子量は 77000 であり、 ^1H -NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量および水素添加率はそれぞれ29質量%、97%であった。

重合例 2

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン 50 kg、sec-ブチルリチウム（11 質量%、シクロヘキサン溶液）130 ml を加え、この溶液にp-メチルスチレン 1.57 kg を30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでテトラヒドロフランを120 g 添加してから、イソプレン 12.2 kg を60分かけて加えて、50℃で30分間重合した後、さらにp-メチルスチレン 1.57 kg を30分かけて加えて、50℃で30分間重合し、ポリp-メチルスチレン-ポリイソプレン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体（I）-3 と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体（I）-3 の数平均分子量は127000であり、¹H-NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量は20質量%であった。また、ポリイソブレンブロック中の1, 2-結合単位および3, 4-結合単位の合計は40モル%であった。

重合例 3

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン 50 kg、sec-ブチルリチウム（11 質量%、シクロヘキサン溶液）265 ml を加え、この溶液にスチレン 2.25 kg を30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでテトラヒドロフランを80 g 添加してから、ブタジエン 10.5 kg を60分かけて加え、50℃で30分間重合した後、さらにスチレン 2.25 kg を30分かけて加え、50℃で30分間重合し、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体 1 と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体 1 の数平均分子量は76400であり、¹H-NMRによって測定したスチレン含有量は30質量%であった。また、ポリブタジエンブロック中の1, 2-結合単位は40モル%であった。

かかるブロック共重合体 1 を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64質量%、シクロヘキサン溶液）130 g にトリイソプロピルアルミニウム（20質量%、シクロヘキサン溶液）400 g を加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1 MPa の水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体 2 と称する）を得た。得られたブロック共重合体 2 の数平均分子量は77000であり、¹H-NMRによって

測定したスチレン含有量および水素添加率はそれぞれ29質量%、97%であった。

重合例4

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン50kg、sec-ブチルリチウム（11質量%、シクロヘキサン溶液）130mlを加え、この溶液にスチレン1.57kgを30分かけて加えて50℃で30分間重合し、次いでテトラヒドロフランを120g添加してから、イソブレン12.2kgを60分かけて加えて、50℃で30分間重合した後、さらにスチレン1.57kgを30分かけて加えて、50℃で30分間重合し、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体3と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体3の数平均分子量は127000であり、¹H-NMRによって測定したスチレン含有量は20質量%であった。また、ポリイソブレンブロック中の1,2-結合単位および3,4-結合単位の合計は40モル%であった。

実施例1～3

（1）ブロック共重合体（I）-2、ブロック共重合体（I）-3、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ベンゾフェノン、および熱重合防止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを表1に示した配合割合（すべて質量%）でニーダーで180℃、3分間混練した。得られた硬化性樹脂組成物を180℃に加熱したプレス機でプレス圧力10MPaで3分間プレスすることにより厚さ2mmのシートとした。

（2）上記（1）で得られたシートを用いて、上記した方法で形状安定性の評価を行なった。結果を表1に示す。

（3）上記（1）で得られたシートの一部に30mW/cm²の紫外線を1分間照射した後、上記した方法で破断強度および破断伸度を測定した。結果を表1に示す。

（4）上記（1）で得られたシートから長さ15cm×幅15cmの試験片を作製し、その片方の面に画像を有するネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側からこのフィルムを通して30mW/cm²の紫外線を試験片全体に1分間照射した。次いで上記した方法でネガ形状の再現性を評価した。結果を表1に示す。

比較例 1～3

実施例 1～3 において、ブロック共重合体 (I) - 2 またはブロック共重合体 (I) - 3 の代わりに、ブロック共重合体 2 またはブロック共重合体 3 を使用した以外は、実施例 1～3 と同様にしてシートを作製し、未硬化版の形状安定性、破断強度、破断伸度、ネガの形状の再現性を評価した。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合 (質量比)						
ブロック共重合体 (I) - 2	8 6					
ブロック共重合体 (I) - 3		8 6	7 1			
ブロック共重合体 2				8 6		
ブロック共重合体 3					8 6	7 1
1,9-ナジオールジアクリレート	1 0	1 0	2 5	1 0	1 0	2 5
ベンゾフェノン	3	3	3	3	3	3
2,6-ジ tert-ブチルカルボン酸	1	1	1	1	1	1
破断強度 (MPa)	1 0	1 2	8 . 6	6 . 8	7 . 2	5 . 8
破断伸度 (%)	4 4 0	4 8 0	3 2 0	2 2 0	2 6 0	2 1 0
未硬化版の形状安定性	○	○	○	○	×	×
ネガの形状の再現性	○	○	○	×	○	○

実施例 1～3 と比較例 1～3 の比較から、本発明の硬化性樹脂組成物からなるシートに紫外線を照射して得られるシートは、破断強度、破断伸びに優れ、フレキソ印刷版材として使用した際にも、硬化部分の破断強度、破断伸度に優れることが示唆される。また、実施例 1～3 の硬化性樹脂組成物からなるシートは、比較例 1～3 に比べて未硬化版の形状安定性に優れ、実際にネガフィルムを密着させネガフィルムの上から紫外線を照射した後、未硬化部を除去して印刷版を作製した場合、ネガ形状の再現性に優れることがわかる。

実施例 4～6

(1) ブロック共重合体 (I) - 1、ブロック共重合体 (I) - 2、ブロック共重合体 (I) - 3、液状ポリブタジエンである NISSO-PB C-1000 [商品名、日本曹達株式会社製 α , ω -ポリブタジエンジカルボン酸、数平均分子量 1200～1550、粘度 10～30 Pa·s (100～300 ポアズ; 45℃)]、1,9-ノナンジオ

ールジアクリレート、ベンゾフェノン、および熱重合防止剤として2, 6-ジtert-ブチル-p-クレゾールを表1に示した割合でニーダーで、150℃、3分間混練した。得られた硬化性樹脂組成物を150℃に加熱したプレス機でプレス圧力10MPaで3分間プレスすることにより厚さ2mmのシートとした。

(2) 上記(1)で得られたシートを用いて、上記した方法で形状安定性の評価を行なった。結果を表2に示す。

(3) 上記(1)で得られたシートの一部に30mW/cm²の紫外線を1分間照射した後、上記した方法で破断強度および破断伸度を測定した。結果を表2に示す。

(4) 上記(1)で得られたシートから長さ15cm×幅15cmの試験片を作製し、その片方の面に画像を有するネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側からこのフィルムを通して30mW/cm²の紫外線を試験片全体に1分間照射した。次いで上記した方法でネガ形状の再現性を評価した。結果を表2に示す。

比較例4～6

実施例4～6において、ブロック共重合体(I)-1、ブロック共重合体(I)-2またはブロック共重合体(I)-3の代わりにブロック共重合体1、ブロック共重合体2またはブロック共重合体3を使用した以外は、実施例4～6と同様にしてシートを作製し、未硬化版の形状安定性、破断強度、破断伸度、ネガ形状の再現性を評価した。結果を表2に示す。

表 2

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
配合 (質量比)						
ブロック共重合体(I)-1	60	60	60	60	60	60
ブロック共重合体(I)-2						
ブロック共重合体(I)-3						
ブロック共重合体 1						
ブロック共重合体 2						
ブロック共重合体 3						
液状ポリブタジエン (NISSO-PB C-1000)	33	33	33	33	33	33
1,9-ナジオールジオクリレート	5	5	5	5	5	5
ペンゾフェノン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
2,6-ジ tert-ブチルクロロベンゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
破断強度(MPa)	8.1	7.0	7.2	4.8	4.2	4.3
破断伸度(%)	300	380	420	200	210	220
未硬化版の形状安定性	○	○	○	×	○	×
ネガの形状の再現性	○	○	○	×	×	○

実施例4～6と比較例4～6の比較から、本発明の硬化性樹脂組成物からなるシートに紫外線照射して得られるシートは、破断強度、破断伸度に優れ、フレキシ印刷版材として使用した際にも、硬化部分の破断強度、破断伸度に優れることが示唆される。また、実施例4～6の硬化性樹脂組成物からなるシートは、比較例4～6に比べて未硬化版の形状安定性に優れるとともに、実際にネガフィルムを密着させ、ネガフィルムの上から紫外線を照射した後、未硬化部を除去して印刷版を作製した場合のネガ形状の再現性にも優れることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明で得られる硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材は、硬化部分の強度、伸びが良好であり、微細な画像版面を形成させる場合でもシャープな画像版面が得られるフレキシ印刷版を形成させることができ、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷においても、有効に使用することができる。

また、かかるフレキシ印刷版材は、未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキシ印刷版材）を保管したり輸送したりする際の変形が小さく、活性エネルギー線の照射により、シャープな画像版面が得られ、表面に凹凸がある段ボールや再生紙などの質の悪い

被印刷体への印刷において、インキの転写性に優れた良好な印刷品質を有する。

請 求 の 範 囲

1. 炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有し、少なくとも重合体ブロック A 部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体 (I)、およびエチレン性不飽和化合物 (II) を含有する硬化性樹脂組成物。
2. さらに光重合開始剤 (III) を含有する請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。
3. さらに軟化剤 (IV) を含有する請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。
4. 炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) が p-メチルスチレン単位である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。
5. 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシソ印刷版材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/00, 7/032, C08F297/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/00-7/18, C08F297/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-155418 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-268228 A (Asahi Kasei Corp.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 59-58015 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 03 April, 1984 (03.04.84), Full text (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2003 (10.11.03)Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G 0 3 F 7 / 0 0, 7 / 0 3 2,
Int. Cl⁷ C 0 8 F 2 9 7 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 1 8,
Int. Cl⁷ C 0 8 F 2 9 7 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 0 - 1 5 5 4 1 8 A (旭化成工業株式会社) 2 0 0 0 . 0 6 . 0 6, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	J P 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 8 A (旭化成株式会社) 2 0 0 2 . 0 9 . 1 8, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	J P 5 9 - 5 8 0 1 5 A (日本合成ゴム株式会社) 1 9 8 4 . 0 4 . 0 3, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 1 . 0 3

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2 H 3 2 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 9